

# BREVET D'INVENTION

P. V. n° 125.233

Classification internationale 11 c 11/00



**Procédé d'enregistrement ou de reproduction d'informations au moyen de radiations électromagnétiques.** (Invention : Eric Maria BRINCKMAN.)

Société dite : GEVAERT-AGFA N.V. résidant en Belgique.

**Demandé le 20 octobre 1967, à 15 heures, à Paris.**

Délivré par arrêté du 24 février 1969.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 14 du 4 avril 1969.)

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 24 octobre 1966, sous le n° 47.626/1966, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne un procédé en vue d'enregistrer ou de reproduire des informations au moyen de radiations électromagnétiques et elle concerne également des éléments sensibles à la chaleur contenant des substances dans lesquelles on produit de la chaleur par exposition à des radiations électromagnétiques.

Différents essais ont été tentés en vue d'enregistrer des imprimés en irradiant des caractères imprimés de telle sorte qu'ils soient chauffés tandis qu'ils sont dans une relation de conductibilité thermique avec un matériel d'enregistrement sensible à la chaleur. En d'autres termes, suivant cette technique, on transfère de la chaleur sous forme d'une image dans le matériel d'enregistrement. Toutefois, suivant d'autres techniques d'enregistrement thermique, on produit de la chaleur dans le matériel d'enregistrement lui-même, par exemple par des radiations électromagnétiques qui y sont absorbées et transformées en chaleur, ou en soumettant ce matériel à l'effet de Joule sous forme d'une image ou d'un enregistrement ou encore en soumettant ce matériel à un chauffage à haute fréquence modulé sous forme d'une image. La présente invention concerne des méthodes d'enregistrement dans lesquelles on applique le principe du chauffage interne du matériel d'enregistrement et elle contribue à la réalisation de copies sans devoir recourir à une étape de développement, ainsi qu'à la réalisation de clichés d'impression et d'enregistrements développables par un liquide.

Une méthode préférée pour enregistrer des informations conformément à la présente invention comprend essentiellement les caractéristiques suivantes :

On expose, sous forme d'informations, un

9 210180 7

matériel d'enregistrement à des radiations électromagnétiques, de préférence celles contenant de la lumière visible ;

Ce matériel d'enregistrement comprend au moins une couche d'enregistrement contenant un liant et une matière liquide et/ou une matière solide dispersées dans ce liant, la matière liquide et/ou la matière solide étant plus hydrophobes que le liant et formant au moins partiellement un mélange compatible avec le liant lors du chauffage, c'est-à-dire, lors de ce dernier, on augmente l'homogénéité du mélange constitué du liant et de la matière liquide et/ou de la matière solide, la transparence à la lumière de ce mélange compatible étant supérieure à celle de la dispersion avant le chauffage ;

Ce matériel d'enregistrement comprend également une ou plusieurs substances étant dans une relation de conductibilité thermique avec cette dispersion et absorbant au moins une partie des radiations venant frapper ce matériel d'enregistrement, provoquant ainsi l'échauffement de ce dernier ;

L'intensité et la durée des radiations appliquées sous forme d'informations sont prévues de telle sorte que, par suite des radiations absorbées dans le matériel d'enregistrement et par suite de l'énergie thermique qui y a été produite, on obtienne un enregistrement en fonction d'une différence de transparence et de nature hydrophile, enregistrement dans lequel les parties plus transparentes correspondent aux parties qui ont été irradiées sous forme d'une image et dont la nature hydrophile a été atténuée.

Le matériel d'enregistrement peut être constitué d'une seule couche, c'est-à-dire, que le matériel d'enregistrement peut être une couche ou une feuille autoporteuse. Toutefois, le maté-

riel d'enregistrement peut également être constitué de plusieurs couches, y compris un support.

La matière liquide et/ou la matière solide dispersées, qui sont plus hydrophobes que le liant, peuvent être constituées d'une seule substance ou d'un mélange de substances. Pour plus de facilité, on désignera ces matières ci-après par « matière hydrophobe ». De préférence, on emploie une matière hydrophobe qui est solide à la température ambiante (20 °C).

Le liant peut être constitué d'un seul agent liant ou d'un mélange de différents agents liants dont on donnera des exemples ci-après. Pour plus de facilité, on désignera ces liants ci-après par « liant hydrophile ».

Afin de déterminer si une matière hydrophobe spéciale est compatible avec un liant hydrophile déterminé, on applique une dispersion de cette matière hydrophobe dans ce liant hydrophile à un support transparent, par exemple une plaque de verre. Ensuite, on chauffe au moins une partie de la couche sensible enduite sur le support à une température comprise entre 20 et 250 °C au-delà de la température ambiante et finalement, on la refroidit à la température ambiante. Si, la partie chauffée et refroidie transmet au moins 10 % plus de lumière que la partie non chauffée, la dispersion convient pour des enregistrements. De préférence, on emploie une couche sensible à la chaleur qui, après avoir été chauffée à une température comprise entre 50 et 150 °C transmet au moins 20 % plus de lumière.

La présence d'un agent dispersant ou d'un agent mouillant dans la dispersion peut même accentuer l'augmentation de la transmission. A cet égard, on peut se référer à des agents mouillants qui sont solides à la température ambiante, par exemple des cires de polyoxalcoylènes.

Suivant le type de matière hydrophobe et de liant hydrophile, l'agent dispersant peut être présent en une quantité variant entre 5 et 30 % en poids, calculés sur le poids total de la couche d'enregistrement.

Le rapport requis entre la matière hydrophobe et le liant hydrophile dans le liant de la couche d'enregistrement dépend du degré de dissolution des ingrédients hydrophiles et hydrophobes particuliers l'un dans l'autre lors du chauffage, ainsi que du degré de différenciation désiré. De préférence, le rapport pondéral entre la matière hydrophobe dispersée et le liant hydrophile est d'au moins 1:4 et, au maximum, de 25:1.

Comme matière hydrophobe, on emploie, de préférence, une ou des substances se ramollissant ou fondant entre 20 et 250 °C au-delà de la température ambiante. Sous forme dispersée, les

particules ont une granulométrie comprise, de préférence, entre 0,01  $\mu$  et 50  $\mu$ .

La substance ou le mélange de substances, destinés à produire de l'énergie thermique sous l'action de radiations, sont de préférence, prévus dans la couche d'enregistrement sous forme de particules. Les pigments ou les colorants noirs ou de couleur foncée, finement divisés, sont très appropriés. Bien que cette substance ou ce mélange de substances soit, de préférence, prévu dans la couche d'enregistrement, par exemple dans la matière thermoplastique hydrophobe elle-même, en guise de variante, il peut également être ajouté à une autre couche composite du matériel d'enregistrement, par exemple à une couche intermédiaire appliquée entre la couche d'enregistrement et le support ou encore à une couche superficielle recouvrant la couche d'enregistrement.

La ou les substances absorbant la lumière peuvent être employées en une quantité allant jusqu'à 30-50 % en poids du poids total de la couche d'enregistrement, c'est-à-dire une quantité telle que la densité optique varie entre 0,2 et 5,0 et, de préférence, entre 0,2 et 1,0, dans le cas d'une exposition par réflexion. L'enregistrement peut se faire par exposition directe ou dans le cas où le matériel d'enregistrement soit suffisamment transparent, par exposition par réflexion.

Lorsqu'on expose par réflexion l'intensité de l'exposition doit être telle que, vis-à-vis de la sensibilité à la chaleur de la couche d'enregistrement, les rayons lumineux tombant initialement et d'une manière non différentielle sur toute la surface de la couche d'enregistrement, ne suffisent pas en eux-mêmes pour provoquer un échauffement suffisant donnant lieu à une importante réduction de l'opacité de l'une ou l'autre partie de la couche d'enregistrement. Le chauffage complémentaire requis pour obtenir une importante différenciation de la transparence résulte de l'échauffement complémentaire dû aux radiations réfléchies.

Lorsqu'on enregistre un original graphique, l'enregistrement en fonction d'une différence de transparence des différentes zones de la couche d'enregistrement peut constituer un enregistrement lisible ou latéralement inversé de l'original graphique, suivant l'orientation du matériel d'enregistrement vis-à-vis de l'original et suivant la source d'irradiation au cours de l'exposition.

Un contact réel ou une relation très étroite entre l'original à copier et la couche d'enregistrement est recommandé pour favoriser la formation d'images d'enregistrement très nettes. L'intensité et la durée de l'irradiation à laquelle la couche d'enregistrement est soumise sont

également des facteurs importants influant sur la qualité de l'image. Afin de réduire une conduction latérale de chaleur à l'intérieur du matériel d'enregistrement, l'exposition doit être aussi courte que possible. De préférence, l'exposition ne dépasse pas  $10^{-1}$  seconde et l'on obtient les meilleurs résultats avec des expositions de moins de  $10^{-2}$  seconde par exemple entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$  seconde. Ces courtes durées d'exposition impliquent l'emploi de sources de radiations de haute énergie. De préférence l'intensité des radiations frappant le matériel d'enregistrement est d'au moins  $0,1 \text{ watt.sec/cm}^2$ . Lorsque le matériel d'enregistrement est soumis à une exposition par réflexion, les radiations frappant le matériel d'enregistrement comprennent les radiations tombant d'abord sur ce matériel à partir de la source d'irradiation, de même que les radiations réfléchies sur ce matériel à partir de l'original.

Lorsqu'on utilise de très courtes durées d'exposition mentionnées ci-dessus, on peut obtenir des « images » particulièrement nettes même si, au cours de l'exposition, la couche d'enregistrement est en contact superficiel avec les indices de l'original absorbant la lumière, étant donné que la durée est trop courte pour que la couche d'enregistrement soit sensiblement influencée par conduction thermique à partir de ces indices. D'autre part, dans les zones exposées où les plus exposées du matériel d'enregistrement, il se produit un échauffement interne brusque et très intense du matériel d'enregistrement.

Pour la même quantité d'énergie lumineuse, il est plus avantageux d'irradier le matériel d'enregistrement en une période aussi courte que possible, afin d'obtenir une plus forte élévation locale de température.

Afin d'obtenir une plus forte élévation locale de température, il n'est pas nécessaire (encore que ce soit évidemment permis) d'employer une durée d'exposition inférieure à  $10^{-3}$  seconde car, comme on l'a déjà indiqué, on peut obtenir de bons résultats avec des durées d'exposition allant jusqu'à  $10^{-1}$  seconde. Différents types de lampes éclair sont des sources de radiations appropriées, par exemple de lampes à décharge de gaz émettant des radiations dont la longueur d'onde se situe pratiquement dans l'intervalle de  $0,3 \mu$  à  $1,2 \mu$ . De préférence, les radiations employées contiennent au moins 30 % de l'énergie dans une longueur d'onde se situant en dessous de  $700 \text{ m}\mu$ .

Le rendement du procédé d'enregistrement suivant l'invention donne, dans tous les cas, un enregistrement ou une image visible sous forme d'une différence en transparence dans la configuration d'une image de l'élément d'enregistre-

ment qui devient plus transparent dans les zones chauffées.

Bien que cette différence en transparence suffise pour assurer une lecture correcte et directe de la copie, on a observé que simultanément avec l'augmentation de transparence dans les zones chauffées de la couche d'enregistrement, on obtenait, dans ces zones, une atténuation de la nature hydrophile.

Simultanément avec ces différenciations, suivant la composition du matériel d'enregistrement, on obtient une différenciation plus ou moins prononcée de la perméabilité et de la solubilité dans un liquide, par exemple l'eau ou un solvant organique tel que le méthanol et l'éthanol.

Ces différenciations permettent de développer le matériel exposé de diverses manières, comme on le mentionnera ci-après et l'on peut appliquer le matériel d'enregistrement dans une large variété de techniques de reproduction, y compris, par exemple, les techniques de reproduction chimique, physique et photomécanique.

Dès lors, l'invention peut être employée dans la formation de clichés d'impression, par exemple un cliché d'impression planographique, un cliché d'impression au tamis, un cliché d'impression hectographique et un cliché d'impression hydrotypique.

Lors du développement du matériel d'enregistrement, on peut employer la différenciation en image de la nature hydrophile, de la perméabilité pour ou de la solubilité dans des liquides appropriés.

Ces méthodes de développement sont décrites en détails dans les exemples ci-après.

Si la couche d'enregistrement contenant la matière thermoplastique hydrophobe est recouverte d'une autre couche, par exemple une couche superficielle contenant des particules de pigment absorbant au moins certaines des radiations utilisées pour l'exposition sous forme d'informations, cette couche supérieure ne doit pas empêcher l'étape ultérieure de « développement ». Il existe différentes façons d'obtenir le résultat requis. Par exemple, la couche supérieure peut être constituée de telle sorte qu'elle puisse être aisément éliminée, par exemple avec un solvant pour son liant, après l'étape d'exposition, en laissant la couche d'enregistrement en place. L'incorporation du pigment dans une couche supérieure, que l'on élimine après l'étape d'exposition, présente de nets avantages, étant donné que la qualité de l'image finale est améliorée par l'absence de tons gris uniformes dus à la présence de pigment dispersé. Si la couche supérieure est elle-même perméable au liquide révélateur, elle peut rester en place pour autant

que l'étape de développement ne donne pas lieu à une coloration uniforme de cette couche supérieure. On peut éviter cette coloration en employant, par exemple, un liquide révélateur incolore contenant un copulant chromogène pour un composant de la couche d'enregistrement et/ou la couche sous-jacente, ou encore un liquide révélateur contenant un ingrédient amorçant une réaction chromogène entre les composés présents dans la couche d'enregistrement et/ou la couche sous-jacente. Une troisième possibilité consiste à incorporer de l'halogénure d'argent photosensible à ladite couche sous-jacente de sorte qu'après l'exposition, le révélateur liquide à l'halogénure d'argent puisse atteindre cette couche sous-jacente pour produire un développement sous forme d'une image *via* la couche supérieure perméable et les zones toujours perméables de la couche d'enregistrement.

Après avoir stipulé de la sorte les principes généraux de la présente invention, on donnera ci-après une description détaillée de la composition et de la structure des matériels sensibles à la chaleur, des types de sources de radiations et des techniques d'exposition que l'on peut employer pour la mise en œuvre de la présente invention.

Comme agent liant hydrophile pour la couche sensible à la chaleur, on peut employer des colloïdes naturels hydrophiles, des colloïdes naturels hydrophiles modifiés et des polymères hydrophiles synthétiques. L'agent liant hydrophile ne doit pas nécessairement être soluble dans l'eau, de sorte que l'on peut employer des colloïdes ou des polymères hydrophiles tels que, par exemple, l'éthyl-cellulose et la méthyl-cellulose d'un faible degré de substitution méthoxy.

Les agents liants hydrosolubles appropriés sont, par exemple, la caséine, la zéine, l'hydroxy-éthyl-cellulose, la carboxy-méthyl-cellulose, la méthyl-cellulose, la carboxy-méthyl-hydroxy-éthyl-cellulose, les dérivés d'amidon tels que l'hydroxy-éthyl-amidon et l'hydroxy-propyl-amidon, l'octa-acétate de sucrose, l'alginate d'ammonium et les dérivés hydrophiles de ces colloïdes, les polymères hydrophiles synthétiques hydrosolubles, par exemple la poly-N-vinyl-pyrrolidone, la polyvinylamine, l'oxyde de polyéthylène, l'acide polyacrylique, de même que les copolymères et les dérivés hydrophiles de ces polymères.

Comme polymères insolubles dans l'eau ou partiellement solubles dans l'eau, on mentionnera, en particulier, les dérivés cellulosiques contenant une quantité insuffisante de substituants hydrosolubilisant tels que, par exemple, la cellulose partiellement éthérifiée ou estérifiée, par exemple une cellulose choisie parmi le groupe comprenant l'éthyl-cellulose, le b nyl-

cellulose, l'acétate-d'hydroxy-cellulose, l'acétate-sorbate de cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose, ainsi que d'autres polymères vinyliques contenant des unités structurales hydrophobes et hydrophiles (par exemple contenant un groupe carboxyle, hydroxyle ou sulfonique), par exemple les copolymères d'acétate de vinyle et d'acide crotonique, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les prépolymères de phtalate de diallyle, l'o-phtalate de polydiallyle, les copolymères de coumarone et d'indène, les copolymères de styrène et d'alcool allylique, le polyvinyl-butyracétate contenant des groupements hydroxyles non acétalisés, les copolymères de chlorure de vinyle, d'acétate de vinyle et d'anhydride maléique, les copolymères de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile, les copolymères de stéarate de vinyle et d'acétate de vinyle, ainsi que les copolymères de composés vinyliques hydrophiles, de styrène et/ou d' $\alpha$ -méthyl-styrène, par exemple les copolymères d'acrylate de méthyle et de styrène, ainsi que les copolymères de styrène et d'acide acrylique.

Comme autres agents liants appropriés on peut citer par exemple la sandaraque, la colophane, la résine de copal pyrogéné et la résine de shellac.

Afin d'éviter toute compréhension erronée de la relation entre l'agent liant hydrophile et le liquide dispersé ou la matière hydrophobe solide dans la couche d'enregistrement que l'on emploie suivant la présente invention, il faut souligner que l'agent liant doit être plus hydrophile ou plus mouillable par l'eau que cette matière dispersée.

Comme substances liquides ou solides hydrophobes (solides à la température ambiante) en vue de former la phase dispersée hydrophobe, on peut employer, par exemple, des paraffines telles que la vaseline, des acides gras liquides ou solides, par exemple l'acide oléique, l'acide stéarique et l'acide adipique, des alcools, par exemple l'alcool laurique et l'alcool *n*-hexadécylique, de même que des substances cireuses, par exemple des cires dans le sens le plus large du terme.

C'est ainsi que l'on peut employer des cires des six classes connues, c'est-à-dire les cires végétales, les cires minérales, les cires d'insectes, les cires de pétrole, les cires animales et les cires synthétiques.

On peut employer la cire de carnauba, la cire d'ouricury, la cire de candellila, la cire du Japon et la cire de la canne à sucre, qui appartiennent à la classe des cires végétales, l'ozocérète, la cire de lignite, la cérésine et la cire d'Utah, qui sont des cires minérales, la cire d'abeilles et la cire de Chine, qui appartiennent à la classe des cires

d'insectes, la cire paraffinique qui est un membre de la classe des cires de pétrole, la cire de spermaceti provenant du cachalot et appartenant à la classe des cires animales. Ces cires, par exemple la cérésine, peuvent être mélangées avec de l'huile.

Les cires végétales, les cires d'insectes et les cires animales sont habituellement constituées d'un mélange de différents esters, d'alcools, et d'acides gras à point de fusion élevé.

On peut également employer des cires naturelles modifiées chimiquement, par exemple les cires « IG » formées à partir de la cire de lignite naturelle. Une autre cire naturelle modifiée est une paraffine partiellement oxydée pouvant être un produit de substitution pour la cire de carnauba. La cire de ricin et la cire d'opale sont des cires obtenues à partir d'huile de ricin hydrogénée.

Comme autres cires synthétiques, il y a, par exemple, celles vendues sous les noms commerciaux « Acrawax », « Armid », « Voltaef » et « Carlisle wax ».

L'« Acrawax » est un nom commercial déposé de la « Glyco Chemicals », New York, N.Y., E.U.A. pour des dérivés azotés complexes d'acides gras supérieurs.

L'« Armid » est un nom commercial déposé de la « Armour Industrial Chemical Company », Chicago, Ill., E.U.A., pour une matière cireuse contenant des amides d'acides gras.

Le « Voltaef » est un nom commercial déposé de la « Péchiney-St. Gobain », Paris, France, pour des hydrocarbures substitués par du chlore et du fluor.

Le « Carlisle » est un nom commercial déposé de la « Carlisle Chemical Works », E.U.A., pour des cires synthétiques dont les constantes physiques sont mentionnées par « Bennett H. », dans « Industrial waxes », Vol. I, « Natural et Synthetic waxes » (1963) « Chemical Publishing Company », New York, E.U.A.

De plus amples détails concernant de nombreux types de cires peuvent être trouvées dans le manuel précité de Bennett H., « The Chemistry and Technology of Waxes » par Albin H. Warth, 2<sup>e</sup> Edition, « Reinhold Publishing Corp. », New York et « Chemie Lexikon par Römpp H., Volume II, « Franckh'sche Verlags-handlung », Stuttgart.

On peut également employer des résines thermoplastiques hydrophobes, par exemple les résines de silicones, du stéarate de polyvinyle, de l'adipate de polyhexaméthylène, un ester glycérolique hydrogéné de l'acide ricinoléique, un ester de pentaérythritol de l'acide stéarique et le polyester de l'acide sébacique et de 1,6-hexanediol, les substances hydrophobes organiques mo-

nomères, par exemple des composés aromatiques qui sont peu solubles ou insolubles dans l'eau, par exemple les composés de biphenyle, d'orthophényle, de naphthalène, d'anthracène et de terpène, ainsi que leurs dérivés, par exemple le camphène, le camphane et le camphre, des aldéhydes aliphatiques supérieurs, des cétones, des éthers, des esters, par exemple le distéarate de sucrose, le tristéarate de sorbitol, le monohydroxy-stéarate d'héthylène-glycol, le monostéarate de glycérol et le stéarate de diéthylène-glycol, les composés organiques hydrophobes azotés de la classe des amides, des anilides, ainsi que les thiocomposés, par exemple la diphenyl-sulfone et la thionaphtène-quinone, des composés organiques halogénés tels que l' $\alpha$ -bromocamphre, le tétrabromure de carbone, le trichlorobenzène, l'hexachloroéthane et l'iodoforme.

Lors de la préparation des matériels d'enregistrement suivant la présente invention, on disperse la matière hydrophobe qui, ainsi qu'on l'a constaté, forme une combinaison utile avec un liant plus hydrophile choisi, dans un solvant pour ce liant, de préférence avec des substances absorbant les radiations et transformant les radiations en chaleur. On peut dissoudre le liant dans le liquide dispersant avant ou après y avoir dispersé la matière hydrophobe.

Comme solvants appropriés, on peut mentionner, par exemple, l'eau, le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le chlorure de méthylène, l'éther diéthylique, le cyclohexane, le cyclohexanone, le dioxanne, le toluène, ainsi que des mélanges de ces solvants.

Les particules hydrophobes de la dispersion peuvent avoir des granulométries comprises entre 0,01  $\mu$  et 50  $\mu$ . Toutefois, plus les particules sont grosses, plus le pouvoir de résolution lors de l'enregistrement est réduit. On obtient de très bons résultats avec des dispersions dont les particules hydrophobes dispersées ont des granulométries comprises entre 0,05 et 2  $\mu$ . Les dispersions dans lesquelles les particules dispersées ont une granulométrie comprise entre 1  $\mu$  et 1 m $\mu$  sont considérées comme des systèmes colloïdaux que l'on peut obtenir dans un broyeur colloïdal ou au moyen d'un générateur d'ondes ultrasonores.

En ce qui concerne les substances absorbant les radiations, les pigments ou les colorants transformant les radiations absorbées en chaleur, on peut se référer au brevet belge n° 681.138 déposé le 17 mai 1966 ainsi qu'au brevet anglais n° 1.076.799 déposé le 22 décembre 1964.

Des substances particulièrement appropriées pour la mise en œuvre de la présente invention et qui transforment les radiations, par exemple de la lumière visible en chaleur, sont, par

exemple, le noir de carbone, le graphite, les oxydes ou les sulfures de métaux lourds, en particulier les métaux lourds ayant un poids atomique compris entre 45 et 210, par exemple les oxydes de fer, le sulfure de manganèse ou de plomb ou encore ces métaux lourds eux-mêmes à l'état finement divisé, par exemple l'argent, le bismuth, le plomb, le fer, le cobalt ou le nickel. Le noir de carbone est préféré eu égard à sa haute capacité d'absorption des radiations, son pouvoir chauffant et son faible prix.

Les substances transformant les radiations absorbées en chaleur peuvent être présentes dans le liant hydrophile et/ou dans la matière hydrophobe.

Outre les ingrédients déjà mentionnés, la composition d'enduction destinée à former la couche d'enregistrement peut également contenir d'autres ingrédients, par exemple des colorants, des composants réactionnels pour la formation de colorants, des catalyseurs pour les réactions chromogènes, des particules métalliques pouvant être dissoutes ou enlevées par mordantage, des germes de développement, des substances photosensibles, par exemple des halogénures d'argent photosensibles, des agents révélateurs pour l'halogénure d'argent exposé, des agents de durcissement, des agents de ramollissement, des composés fluorescents et des charges, par exemple des charges hydrophiles telles que la silice, l'oxyde de zinc, le sulfate de baryum et d'autres substances appropriées pour le remplissage.

Ces ingrédients peuvent également être incorporés soit à la couche supérieure perméable à l'eau appliquée sur la couche d'enregistrement, soit à une couche sous-jacente.

Les colorants peuvent être présents sous forme dissoute ou dispersée. Ils peuvent être avantageusement annulés sous forme dispersée et être choisis de façon à se dissoudre dans la matière hydrophobe fondue.

De préférence, l'épaisseur de la couche d'enregistrement varie entre 0.2 et 100  $\mu$ .

Le support peut être hydrophobe ou hydrophile et il peut être poreux ou non. C'est ainsi que l'on peut employer, par exemple, des supports de papier, de résines naturelles, naturelles modifiées ou synthétiques, de métal, de verre et analogues. Suivant une forme de réalisation préférée, la couleur et/ou la densité optique du support contraste avec celle de la couche d'enregistrement, de sorte que le changement de transparence de cette dernière sous forme d'une image est détecté sous forme d'une différence de couleur et/ou de densité optique entre les zones d'image et les zones ne comportant pas d'image.

Avant de donner des exemples détaillés pour

la mise en œuvre du procédé de la présente invention, on donnera un bref aperçu des différents systèmes appropriés pour la formation de copies et de clichés pour la reproduction d'originaux à partir du matériel d'enregistrement sensible à la chaleur suivant la présente invention. Cet aperçu est seulement donné à titre d'illustration des possibilités et des avantages de l'invention sans limiter celle-ci.

Suivant une première application, le matériel d'enregistrement irradié sous forme d'une image et, par conséquent, chauffé, qui contient alors une reproduction de l'original en fonction d'une transparence différente des diverses parties de la couche d'enregistrement, peut être employé comme un document lisible ou il peut être appliqué comme cliché transparent pour la diazotypie où l'on fait usage de rayons ultraviolets.

Suivant une deuxième application, la différenciation en image de la perméabilité à l'eau peut être utilisée pour transférer, par diffusion, une ou plusieurs substances formatrices d'image dans les zones non chauffées de l'élément d'enregistrement dont la perméabilité à l'eau n'est pas réduite. Ainsi, on plonge le matériel d'enregistrement exposé sous forme d'une image dans une solution aqueuse d'un colorant de telle sorte que ce dernier puisse se diffuser dans l'élément d'enregistrement (couche ou feuille) uniquement dans les zones qui sont restées perméables à l'eau. Au lieu d'une solution d'un catalyseur amorçant une réaction colorée entre les composants du matériel d'enregistrement ou une solution d'un composant réactionnel incolore pouvant entrer en réaction chromogène avec le composant réactionnel incolore ou légèrement coloré du matériel d'enregistrement.

Comme autre exemple de la deuxième application, on peut également incorporer, à l'élément d'enregistrement, des substances colorées blanchissables, qui sont blanchies par un agent de blanchiment se diffusant dans les zones de la couche d'enregistrement restant perméables. A titre de variante, les particules métalliques, par exemple l'agent colloïdal, peuvent être dispersées d'une manière homogène dans l'élément d'enregistrement et elles peuvent être enlevées sous forme d'une image par mordantage ou être dissoutes par un liquide approprié pénétrant dans les zones perméables à l'eau.

Suivant une autre alternative de la deuxième application, on transfère une substance formatrice d'image incorporée dans le matériel d'enregistrement par diffusion à travers les zones restées perméables vers un matériel récepteur d'images. C'est ainsi que, par exemple, on peut incorporer, au matériel d'enregistrement, des sels d'argent qui peuvent former un complexe et qui,



sous leur forme complexée, peuvent se diffuser dans un matériel récepteur contenant des germes de réduction ou de développement et sur lequel l'argent se dépose sous forme d'une image suivant les zones de la couche d'enregistrement restées perméables. Il va sans dire que le matériel d'enregistrement et/ou le matériel récepteur peuvent contenir une ou plusieurs substances révélatrices afin de réduire les sels d'argent. On peut également ajouter un colorant qui, lors de l'humidification du matériel d'enregistrement, peut être extrait par lixivation progressivement à travers les zones perméables, pour être ensuite transféré sur une feuille réceptrice.

Suivant une forme de réalisation particulière de la deuxième application, on peut transférer des substances des parties d'image de la couche d'enregistrement restant hydrophiles sur un matériel récepteur d'images en mettant ce dernier en contact avec la couche d'enregistrement exposée, en présence ou non de ce liquide de traitement, tandis que l'on sépare ensuite les matériels l'un de l'autre. Pendant ou immédiatement avant l'étape de transfert, on peut appliquer un chauffage modéré au matériel d'enregistrement et/ou au matériel récepteur.

Suivant une troisième application qui peut être appliquée aux cas dans lesquels les parties chauffées de la couche d'enregistrement sont rendues insolubles dans un liquide approprié ou dont la solubilité dans ce liquide est fortement réduite, on traite une couche d'enregistrement exposée contenant, par exemple, un liant hydrosoluble, avec de l'eau ou un liquide aqueux, afin d'éliminer les parties non chauffées par lavage, laissant ainsi une image en relief. Si, suivant cette troisième application, la couche d'enregistrement contient un pigment ou un colorant, l'image en relief forme un modèle coloré de l'original. Si la composition de la couche d'enregistrement sensible à la chaleur est appliquée à un matériel destiné à l'impression au tamis, par exemple du papier du Japon, un tissu de nylon ou un support de fils de bronze tissés, on peut obtenir un pochoir (stencil), après avoir enlevé, par lavage, les parties solubles dans l'eau. On peut omettre l'élimination par lavage des parties perméables de la couche d'enregistrement avant l'impression lorsque pendant l'impression l'encre d'impression peut pénétrer dans et/ou dissoudre les parties non chauffées de la couche d'enregistrement.

Suivant une quatrième application de la reproduction d'images, basée sur la différenciation obtenue hydrophile/hydrophobe en image, la couche d'enregistrement exposée présentant cette différenciation à un degré suffisamment puissant est utilisée comme cliché d'impression plano-

graphique. En combinaison avec un cliché de ce type, on peut employer une encre ordinaire d'impression en offset ou une encre d'impression hydrotypique par exemple une encre du type décrit dans le brevet belge n° 676.898 demandé le 23 février 1966.

Suivant une forme de réalisation préférée de la présente invention, l'exposition est effectuée avec une lampe à décharge au xénon pouvant fournir une énergie de 200-2 000 watts.sec. en une période de  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  seconde, l'énergie frappant la couche d'enregistrement variant, de préférence, entre 0,5 et 1,5 watt./sec. par  $\text{cm}^2$ .

Suivant un système préféré, la lampe à décharge se présente sous forme d'un mince tube prévu dans un cylindre en verre creux afin de pouvoir effectuer une exposition uniforme de matériel d'enregistrement appliqué suivant la périphérie du cylindre. De plus amples détails concernant une telle lampe à décharge de gaz peuvent être trouvés dans les brevets belges n° 664.868 demandé le 3 juin 1965, et 681.138 demandé le 17 mai 1966. L'intensité de la lumière émise par cette lampe à décharge lumineuse est particulièrement élevée dans la zone du spectre visible.

On peut employer un certain nombre de tubes éclair fonctionnant simultanément ou encore, on peut obtenir une différenciation appropriée en image en allumant un seul tube à des intervalles appropriés. On peut prévoir des réflecteurs et d'autres éléments optiques afin d'obtenir une irradiation d'une uniformité maximale.

On peut employer des sources d'irradiation présentant un débit d'énergie beaucoup plus faible que celui des sources précitées si l'énergie lumineuse est concentrée sur une zone sensible à la chaleur relativement réduite, par exemple en employant un faisceau laser ou en effectuant l'exposition progressivement et/ou par intermittence. En d'autres termes, le matériel sensible à la chaleur contenant les substances absorbant les radiations et transformant les radiations, par exemple la lumière, en chaleur, peut être exposé par balayage, par exemple au moyen d'un spot lumineux de haute intensité modulé en image et il peut être progressivement exposé, par exemple, à travers une fente dans laquelle est concentrée la lumière, par exemple d'une source d'irradiation tubulaire.

Evidemment, avant ou pendant le chauffage sous forme d'une image, le matériel sensible à la chaleur peut être chauffé intégralement à une certaine température inférieure à la température à laquelle on obtient une forte augmentation de la transmission.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois la limiter.

**Exemple 1.** — Pendant 6 heures, on broie, dans un broyeur à boulets un mélange constitué de :

Ethyl-cellulose	30 g
Noir de carbone	0,5 g
Méthanol	400 cm <sup>3</sup>

A cette fine suspension, on ajoute une dispersion obtenue en broyant, dans un broyeur à boulets vibrant, pendant 2 heures, un mélange constitué de :

Cire de carnauba	50 g
Stéarate de zinc	2 g
Méthanol	500 cm <sup>3</sup>

Ensuite on coule le mélange obtenu sur un support de téréphtalate de polyéthylène muni d'un substratum dans une proportion de 60 g par m<sup>2</sup>. Après séchage à la température ambiante, la couche a un aspect gris et opaque. Ensuite, on place ce matériel par sa couche sensible à la chaleur sur un original à reproduire et l'on soumet le tout à une irradiation par réflexion au moyen d'une lampe éclair électronique dont le débit d'énergie est de 0,75 watt.sec. par cm<sup>2</sup>. De la sorte, le matériel sensible à la chaleur devient transparent sur les zones correspondant aux zones blanches de l'original. De la sorte, on obtient un cliché positif transparent que l'on peut employer comme original en diazotypie.

**Exemple 2.** — Sur un support de triacétate de cellulose muni d'un substratum, on coule, dans une proportion de 80 g par m<sup>2</sup>, une dispersion constituée de :

Gélatine aqueuse à 5 %	500 cm <sup>3</sup>
Sulfate de baryum	70 g
Saponine aqueuse à 11 %	10 cm <sup>3</sup>
Eau	420 cm <sup>3</sup>

Après séchage, on y applique une couche sensible à la chaleur dans une proportion de 50 g par m<sup>2</sup> à partir d'une composition obtenue en broyant, pendant 6 heures, dans un broyeur à boulets, les substances suivantes :

Ethyl-cellulose	35 g
Noir de carbone	0,5 g
Ethanol	400 cm <sup>3</sup>

puis on l'ajoute à un mélange des substances suivantes :

Acide stéarique	65 g
Morpholine	3 cm <sup>3</sup>
Ethanol	400 cm <sup>3</sup>

ce mélange ayant été préalablement secoué pendant deux heures dans un broyeur à boulets vibrant. Comme décrit à l'exemple 1, le cliché sensible à la chaleur obtenu est alors soumis à une exposition par réflexion au moyen d'une lampe éclair électronique dont le débit d'énergie est de 0,45 watt.sec/cm<sup>2</sup>. On encrène ensuite ce

cliché avec une composition aqueuse constituée de :

Carboxy-méthyl-cellulose de faible viscosité	90 g
eau	900 cm <sup>3</sup>

Dispersion aqueuse de noir de carbone contenant, par 100 g, 53 g de noir de carbone, 23 g d'eau, 18 g de glycol et 6 g d'un condensat de nonyl-phénol et d'oxyde d'éthylène

50 g  
En pressant ce cliché encré contre une feuille de papier ordinaire, on obtient une copie positive noire à partir de l'original. On peut répéter les étapes d'encrage et de copie à volonté, de sorte que l'on peut obtenir jusqu'à 100 copies.

**Exemple 3.** — Sur un support de triacétate de cellulose muni d'un substratum, on coule, dans une proportion de 80 g par m<sup>2</sup>, la dispersion de sulfate de baryum de l'exemple 2. Après séchage, on y applique une couche sensible à la chaleur dans une proportion de 50 g par m<sup>2</sup> à partir d'une suspension préparée en agitant et en mélangeant rapidement les produits suivants :

Copolymère de chlorure de vinylidène/acrylonitrile/acrylate de <i>n</i> -butyle/acrylate d'éthyle (86/3/7/4 % en poids)	60 g
Noir de carbone ayant une granulométrie de 0,01 $\mu$	0,5 g
Acide oléique	20 g
Méthanol	800 cm <sup>3</sup>

On soumet ce matériel à une irradiation par réflexion avec une lampe éclair comme décrit à l'exemple 1. On obtient un cliché positif transparent.

**Exemple 4.** — Sur un support de papier transparent de 40 g/m<sup>2</sup>, on coule, dans une proportion de 50 g par m<sup>2</sup>, une dispersion constituée de :

Ethyl-cellulose (degré de substitution des groupes éthoxy : 2,45)	20 g
Noir de carbone	0,5 g
Monostéarate de glycérol	80 g
Méthanol	800 cm <sup>3</sup>

cette dispersion ayant été broyée pendant 8 heures dans un broyeur à boulets.

Après exposition comme décrit à l'exemple 1, on obtient un cliché positif transparent.

**Exemple 5.** — On répète l'exemple 4, mais on soumet le matériel sensible à la chaleur à une exposition par réflexion, la face dorsale de ce matériel étant tournée vers l'original. Ensuite, on encrène le matériel avec une composition d'encre constituée d'une solution aqueuse à 20 % de bleu de méthylène. On effectue l'encrage au moyen d'un rouleau d'offset. Etant donné que l'encre n'est fixé que sur les zones correspon-



dant aux parties de texte de l'original, on obtient une copie positive directement lisible.

**Exemple 6.** — Sur un support de téréphtalate de polyéthylène muni d'un substratum, on coule une suspension de sulfate de baryum comme décrit à l'exemple 2. Ensuite, on y applique un revêtement dans une proportion de 50 g par m<sup>2</sup> à partir de la suspension suivante qui a été broyée pendant 6 heures dans un broyeur à boulets :

Copal Congo traite thermiquement	35 g
Noir de carbone	0,5 g
Cire de lignite	65 g
Méthanol	800 cm <sup>3</sup>

Après une exposition par réflexion comme décrit à l'exemple 5, les zones non chauffées, c'est-à-dire les parties correspondant aux signes d'image de l'original, peuvent être aisément enlevées par frottement avec de l'eau. De la sorte, on obtient une image négative grise à partir de l'original.

**Exemple 7.** — Sur un support de papier transparent de 40 g/m<sup>2</sup>, on coule, dans une proportion de 50 g/m<sup>2</sup>, une dispersion qui a été broyée pendant 6 heures dans un broyeur à boulets et qui est constituée de :

Ethyl-cellulose	25 g
Noir de carbone	0,5 g
Cire d'abeilles	75 g
Méthanol	720 cm <sup>3</sup>
Chlorure de méthylène	80 cm <sup>3</sup>

Après l'avoir soumis à une exposition par réflexion au moyen d'une lampe éclair comme décrit à l'exemple 2, on chauffe le matériel à 60 °C pendant 10 secondes, tout en le maintenant en contact avec une feuille de papier à écrire ordinaire. Sur ce dernier, on obtient une copie positive grise à partir de l'original.

**Exemple 8.** — Sur un support de triacétate de cellulose muni d'un substratum, on coule une solution de la composition suivante dans une proportion de 85 g/m<sup>2</sup> :

Gélatine	60 g
m-phénylène-diamine aqueuse à 5 %	100 cm <sup>3</sup>
Eau	805 cm <sup>3</sup>
Formaldéhyde à 5 %	5 cm <sup>3</sup>

Après séchage, on y applique une couche sensible à la chaleur à raison de 60 g/m<sup>2</sup> à partir de la suspension suivante, qui a été broyée pendant 1 heure dans un broyeur à boulets vibrant :

Ethyl-cellulose (degré de substitution des groupes éthoxy : 2,45).	35 g
Noir de carbone	0,5 g
Acide stéarique	65 g
Méthanol	800 cm <sup>3</sup>

Après l'avoir soumis à une exposition par réflexion au moyen d'une lampe éclair comme

décrit à l'exemple 2, on imprègne le matériel d'eau pendant un court instant, puis on le met en contact pendant 15 secondes avec un papier récepteur, préparé en plongeant un papier à écrire ordinaire dans une solution à 5 % de chlorure de 2,4-dinitrophényl-pyridinium dans de l'éthanol et en procédant ensuite à un séchage. Sur ce papier récepteur, on obtient une image positive brune. En imprégnant à nouveau le cliché et en le pressant sur des feuilles fraîches de papier récepteur, on peut obtenir environ quatre copies de l'original.

**Exemple 9.** — Sur un support de papier transparent pesant 40 g/m<sup>2</sup>, on coule la suspension suivante dans une proportion de 60 g/m<sup>2</sup> :

Alginate d'ammonium	4 g
Ethanol	50 cm <sup>3</sup>
Eau	490 cm <sup>3</sup>
Dispersion aqueuse de noir de carbone comme décrit à l'exemple 2	0,5 g
Suspension aqueuse à 50 % de cire minérale ayant une granulométrie moyenne variant entre 1 et 4 $\mu$ et fondant à 50 °C	120 cm <sup>3</sup>

Après l'avoir séché, on soumet ce matériel à une exposition par réflexion au moyen d'une lampe éclair électronique comme décrit à l'exemple 2, puis on l'imprègne d'eau et on le presse contre une feuille de papier à écrire ordinaire. Après en avoir séparé le matériel, on obtient sur le matériel récepteur, une reproduction positive noire de l'original.

**Exemple 10.** — Sur un film de triacétate de cellulose muni d'un substratum, on coule la suspension de sulfate de baryum décrite à l'exemple 2 en une proportion de 80 g par m<sup>2</sup>. Après l'avoir séché, on coule, sur ce matériel, une couche sensible à la chaleur dans une proportion de 50 g/m<sup>2</sup> à partir de la suspension suivante :

Ethyl-cellulose (degré de substitution des groupes éthoxy : 2,45).	35 g
Noir de carbone, ayant une granulométrie moyenne de 120 A	0,5 g
Dispersion aqueuse de polyéthylène à 40 % ayant une granulométrie moyenne de 3 $\mu$	65 cm <sup>3</sup>
Ethanol	800 cm <sup>3</sup>

On irradie le matériel obtenu pendant 0,008 sec. à travers un original positif transparent au moyen d'une lampe éclair ayant un débit d'énergie de 0,9 watt.sec/cm<sup>2</sup>. Ensuite, on encrène le matériel irradié avec une solution aqueuse à 20 % de bleu de méthylène et on le reproduit sur une feuille de papier à écrire ordinaire. On obtient une copie positive à partir de l'original. On peut répéter les étapes d'encrage et d'impres-

sion à volonté et ainsi, on peut obtenir plusieurs copies.

*Exemple 11.* — Sur un support de papier du Japon 16 g/m<sup>2</sup>, on coule une dispersion obtenue en broyant, pendant 8 heures, dans un broyeur à boulets, les substances suivantes :

Copolymère de styrène et d'acool allylique (50/50) .....	100 g
Noir de carbone .....	0,5 g
Polyéthylène-glycol ayant un poids moléculaire moyen de 10.000 ..	20 g
Cire de lignite .....	70 g
Méthanol .....	600 cm <sup>3</sup>

On effectue la coulée de telle sorte qu'après séchage, il y ait 10 g de matière solide par m<sup>2</sup> de papier du Japon. Au moyen d'une lampe éclair, comme décrit à l'exemple 10, on irradie le matériel et l'on obtient un stencil pour impression au tamis à partir duquel on peut obtenir, sans aucun traitement complémentaire, plusieurs copies positives.

*Exemple 12.* — Pendant 6 heures, on broie, dans un broyeur à boulets, une dispersion constituée de :

Acéto-sorbate de cellulose ....	30 g
Cire de lignite .....	0,5 g
Noir de carbone .....	70 g
Mélange constitué de 9 parties d'éthanol et d'une partie d'acétate d'éthyle .....	800 cm <sup>3</sup>

puis on coule cette dispersion sur une plaque d'aluminium. On effectue la coulée de telle sorte qu'après séchage, la couche ait une épaisseur de 7  $\mu$ . On place ensuite un négatif transparent à copier par sa face dorsale sur la plaque sensible à la chaleur et l'on irradie le tout au moyen d'une lampe éclair électronique ayant un débit d'énergie de 0,75 watt.sec/cm<sup>2</sup>. Ensuite, on frotte la plaque au moyen d'un tampon d'ouate, imbibé d'une solution aqueuse à 1 % de soude caustique. De la sorte, les parties non chauffées de la composition sont éliminées de la plaque et les parties métalliques sous-jacentes deviennent ainsi fortement hydrophiles. La plaque traitée peut alors être employée comme plaque d'impression en offset au moyen de laquelle on peut obtenir des copies positives.

*Exemple 13.* — Sur un papier ordinaire de 60 g/m<sup>2</sup>, on coule, dans une proportion de 50 g/m<sup>2</sup>, la dispersion suivante qui a été broyée pendant 6 heures dans un broyeur à boulets :

Ethyl-cellulose (degré de substitution des groupes éthoxy : 2,45) ..	4 g
Acide stéarique .....	70 g
Noir de carbone .....	0,5 g
Ethanol .....	800 cm <sup>3</sup>

Après une exposition au moyen d'une lampe éclair à travers un original positif transparent,

de la même manière que celle décrite à l'exemple 12, on mouille le papier d'une solution aqueuse de bleu de méthylène comme décrit à l'exemple 10. Etant donné que la solution de colorant ne peut pénétrer dans le papier qu'aux parties non chauffées de la couche sensible à la chaleur, on obtient une image positive à partir de l'original.

*Exemple 14.* — Sur un film triacétate de cellulose muni d'un substratum, on coule, dans une proportion de 80 g/m<sup>2</sup>, la dispersion de sulfate de baryum décrite à l'exemple 2. Après séchage, on y applique une couche sensible à la chaleur dans une proportion de 50 g par m<sup>2</sup> à partir de la suspension suivante qui a été broyée pendant 7 heures dans un broyeur à boulets :

Copolymère d'acétate de vinyle et d'acide crotonique (80/20) ....	35 g
Noir de carbone .....	0,5 g
Cire de lignite .....	65 g
Méthanol .....	800 cm <sup>3</sup>

On irradie le matériel obtenu au moyen d'une lampe éclair comme décrit à l'exemple 10, puis on peut l'employer comme cliché pour l'hydrotypie. A cet effet, on emploie une pâte d'encre que l'on prépare de la manière suivante :

On mélange 75 g d'une dispersion de noir de carbone contenant, par 100 g, 53 g de noir de carbone, 23 g d'eau, 18 g de glycol et 6 g d'oxyde de nonyl-phényl-polyéthylène (contenant 15 unités d'oxyde d'éthylène) avec 225 g d'une solution aqueuse à 20 % d'acétophtalate de cellulose (degré de substitution des groupes acétyles : 1,3 à 1,5 ; degré de substitution des groupes phétyles : 0,9 à 1,2 ; viscosité : 12 cP, mesurée à 20 °C sous forme d'une solution à 3 % dans un mélange de 35 cm<sup>3</sup> de méthylglyc 1, de 60 cm<sup>3</sup> d'éthanol et de 5 cm<sup>3</sup> d'acétone), 10 g de chlorure de magnésium et 10 g de 1,6-hexanediol. Tout en agitant vigoureusement, on ajoute, au premier mélange, un mélange de 110 g de white spirit (intervalle d'ébullition : 140-200 °C) et de 30 g de xylène. Dans la pâte obtenue, la dispersion de la phase oléophile de la phase aqueuse reste stable.

*Exemple 15.* — Sur un support de triacétate de cellulose muni d'un substratum, on coule une couche sensible à la chaleur à raison de 50 g/m<sup>2</sup> à partir d'une composition de revêtement préparée en broyant les substances suivantes dans un broyeur à boulets pendant 6 heures :

Shellac .....	40 g
Noir de carbone .....	0,5 g
Ester de pentaérythritol d'acide stéarique .....	60 g
Méthanol .....	800 cm <sup>3</sup>

Après l'avoir séché, on expose le matériel

obtenu au moyen d'une lampe éclair comme décrit à l'exemple 10, puis on l'emploie comme cliché d'hydropotypie. On peut encrer le cliché avec une encre du type décrit à l'exemple 60 du brevet belge n° 676.898 demandé le 23 février 1966.

**Exemple 16.** — Sur un support de triacétate de cellulose muni d'un substratum on coule une couche sensible à la chaleur à raison de 60 g/m<sup>2</sup> à partir d'une composition de revêtement préparée en broyant les substances suivantes pendant 6 heures dans un broyeur à boulets :

Colophane balsamique .....	40 g
Cire « Carlisle » fondant à 163 °C. ....	60 g
Noir de carbone .....	0,5 g
Méthanol .....	800 cm <sup>3</sup>

Après l'avoir séché, on soumet le matériel sensible à la chaleur à une exposition par réflexion comme décrit à l'exemple 1, mais avec une intensité d'énergie de 0,98 watt.sec/cm<sup>2</sup>. Ensuite, on presse un papier imprégné de méthanol contre la couche exposée sensible à la chaleur, puis on l'en sépare immédiatement. Sur le papier, on obtient une image positive gris foncé à partir de l'original. En répétant ces dernières étapes, on peut former environ cinq copies de la même qualité.

**Exemple 17.** — Sur un support de téréphtalate de polyéthylène muni d'un substratum, on coule, à raison de 80 g/m<sup>2</sup>, une composition préparée de la manière suivante :

On dissout 30 g de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (67/33) dans 1 600 cm<sup>3</sup> de cyclohexane chaud. Après refroidissement, on ajoute 1 g de noir de carbone et 130 g de cire de carnauba, puis on broie la composition dans un broyeur à boulets pendant 6 heures.

On soumet un original de papier graphique en contact avec la couche sensible à la chaleur à une exposition par réflexion avec une lampe éclair irradiant la couche sensible à la chaleur avec une énergie de 0,53 watt-sec./cm<sup>2</sup> en une période de 8×10<sup>-3</sup> seconde. Le matériel exposé peut être employé comme cliché d'hydropotypie. Comme encre d'impression, on emploie la composition suivante :

Dispersion aqueuse de noir de carbone contenant, par 100 g, 53 g de noir de carbone, 23 g d'eau, 18 g de glycol et 6 g d'oxyde de nonyl-phényl-polyéthylène .....	100 g
Zéine .....	13 g
Triéthylène-glycol .....	36 cm <sup>3</sup>
White spirit (intervalle d'ébullition : 140-200 °C) .....	100 cm <sup>3</sup>
Huile paraffinique .....	20 cm <sup>3</sup>

Avec une machine ordinaire d'impression planographique directe, on forme plusieurs cen-

taines de copies sur du papier ordinaire sans observer aucune dégradation de la qualité d'impression.

**Exemple 18.** — Sur du papier carbone ordinaire pour duplication à l'alcool, on coule, sur la couche de carbone, à raison de 60 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>, une dispersion de la composition suivante que l'on a broyée dans un broyeur à boulets pendant 6 heures :

Cire de carnauba .....	130 g
Copolymère de styrène/acrylate de n-butyle (50/50) .....	70 g
Noir de carbone .....	1 g
Cyclohexane .....	1600 cm <sup>3</sup>

Après séchage, on expose le matériel comme décrit à l'exemple 10 et on l'applique comme cliché de duplication à l'alcool. On obtient jusqu'à 100 copies lisibles et nettes de l'original. On prépare une couche de carbone, avec laquelle on obtient des résultats utiles, de la manière suivante :

On chauffe, à 100 °C, 50 g de cire de carnauba, 25 g de cire de lignite et 25 g de cire d'abeilles. Tout en agitant lentement, on ajoute, à la masse fondue, une solution de 100 g de violet cristallisé dans 125 cm<sup>3</sup> d'éthanol, puis on poursuit l'agitation et le chauffage jusqu'à évaporation complète de l'éthanol. Ensuite, on ajoute 100 cm<sup>3</sup> d'huile paraffinique et l'on coule la composition liquide chaude sur une base de papier de porosité moyenne.

**Exemple 19.** — Sur un support de triacétate de cellulose muni d'un substratum, on coule la composition suivante à raison de 75 cm<sup>3</sup> par m<sup>2</sup>, cette composition ayant été broyée pendant 6 heures dans un broyeur à boulets :

Ethyl-cellulose (degré de substitution des groupes éthoxy : 2,45) .....	35 g
Cire de lignite blanchie .....	55 g
Polyisobutylène (poids moléculaire moyen : 150.000) .....	10 g
Méthanol .....	800 cm <sup>3</sup>

Après séchage, on coule, sur la couche contenant de la cire, une couche superficielle à partir de la composition suivante :

Dispersion aqueuse de noir de carbone contenant, par 100 g, 53 g de noir de carbone, 23 g d'eau, 18 g de glycol et 6 g d'oxyde de nonyl-phényl-polyéthylène .....	1 g
Solution aqueuse à 1 % de gélatine .....	100 cm <sup>3</sup>
Solution aqueuse à 1 % de polyoxyéthylène (viscosité à 25 °C d'une solution aqueuse à 5 % : 300 cps) .....	400 cm <sup>3</sup>

Après exposition comme décrit à l'exemple 10 on plonge le matériel dans de l'eau et l'on enlève la couche superficielle par frottement. Ensuite, on plonge le matériel dans une solution aqueuse

à 2,5 % de vert malachite ; seules les parties non exposées de la couche contenant de la cire absorbent le colorant.

Il va sans dire que l'élimination de la couche superficielle et la coloration de la couche contenant de la cire peuvent être effectuées simultanément.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1° Un procédé d'enregistrement ou de reproduction d'informations, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape consistant à exposer, sous forme d'informations, un matériel d'enregistrement à des radiations électromagnétiques, ce matériel d'enregistrement comprenant au moins une couche d'enregistrement contenant un liant et une matière liquide et/ou une matière solide dispersées dans ce liant, la matière liquide et/ou la matière solide étant plus hydrophobes que le liant et formant au moins partiellement avec le liant, lors du chauffage, un mélange compatible dont la transparence à la lumière est supérieure à celle de la dispersion avant le chauffage, ce matériel d'enregistrement comprenant également une ou plusieurs substances qui est ou sont dans une relation de conductibilité thermique avec cette dispersion et absorbent au moins une partie des radiations venant frapper ce matériel d'enregistrement, tout en transformant la lumière absorbée en chaleur, provoquant ainsi l'échauffement de ce matériel d'enregistrement, l'intensité et la durée des radiations appliquées sous forme d'informations étant calculées de telle sorte que, par suite des radiations absorbées et de la formation de chaleur dans ce matériel d'enregistrement, on obtienne un enregistrement suivant une différence de transparence et de nature hydrophile, enregistrement dans lequel les parties transparentes obtenues correspondent aux parties qui ont été irradiées sous forme d'image et dont la nature hydrophile a été atténuée ;

2° Un procédé d'enregistrement ou de reproduction d'informations caractérisé par les particularités suivantes prises séparément ou en combinaison :

1° Cette couche d'enregistrement est préparée à partir d'une dispersion de cette matière liquide et/ou de cette matière solide dans un liant plus hydrophile, le rapport pondéral entre la matière hydrophobe dispersée et le liant hydrophile étant d'au moins 1 : 4 et, au maximum, de 25 : 1 ;

2° Le liant est l'éthyl-cellulose ;

3° La matière hydrophobe dispersée est constituée de particules cireuses ;

4° Ces particules hydrophobes ont une granulométrie comprise entre  $0,01 \mu$  et  $50 \mu$  ;

5° La substance qui absorbe la lumière visible et qui la transforme en chaleur, est un pigment ;

6° Le pigment est du noir de carbone ;

7° Ce pigment est présent dans le matériel d'enregistrement en une quantité donnant une densité optique variant entre 0,2 et 1 ;

8° On effectue l'exposition au moyen de radiations électromagnétiques contenant de la lumière visible ;

9° Les informations électromagnétiques contiennent au moins 30 % de l'énergie dans une longueur d'onde inférieure à  $700 \text{ m}\mu$  ;

10° On effectue l'exposition au moyen d'une énergie lumineuse d'au moins  $0,1 \text{ watt./cm}^2$  en une durée d'exposition ne dépassant pas  $10^{-1}$  seconde ;

11° On effectue l'exposition au moyen d'une lampe éclair en une durée de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  seconde ;

12° Au cours de l'exposition, un original qui transmet ou réfléchit la lumière visible sous forme d'image, est en contact avec la couche d'enregistrement, tandis que la lumière transmise ou réfléchie fournit la chaleur nécessaire pour produire la différenciation de transparence ;

13° Après l'étape d'exposition, on traite le matériel d'enregistrement avec un liquide approprié pour être collé à ou pénétrer dans la couche d'enregistrement aux parties non exposées ou moins exposées de la couche d'enregistrement ;

14° Le liquide est un liquide aqueux ;

15° Le liquide est du méthanol ou de l'éthanol ;

16° On traite le matériel d'enregistrement avec une solution de colorant, une solution d'un composant formateur de colorant ou une solution d'un catalyseur pour la formation d'un colorant ;

17° On traite le matériel d'enregistrement avec un liquide dissolvant ou blanchissant une substance contenue dans le matériel d'enregistrement ;

18° Après l'exposition, on transfère une substance contenue dans le matériel d'enregistrement à travers les parties de la couche d'enregistrement restant perméables au liquide, sur un matériel récepteur ;

19° Le matériel d'enregistrement contient un colorant pouvant être extrait par lixivation de cette feuille ou de cette couche au moyen d'eau ;

20° Le matériel d'enregistrement contient un colorant pouvant être extrait par lixivation de cette feuille ou de cette couche au moyen de méthanol ou d'éthanol ;

21° Après l'exposition on élimine les parties non exposées ou moins exposées de la couche

d'enregistrement par lavage au moyen d'un solvant pour le liant ;

22° Le solvant est de l'eau, du méthanol, de l'éthanol ou un mélange aqueux de ces solvants ;

23° Après l'exposition, la couche d'enregistrement appliquée à un support ayant l'aspect d'un tamis, est employée comme stencil pour l'impression au tamis ;

24° Le matériel d'enregistrement exposé est encré avec une encre d'impression appropriée pour l'impression planographique ;

25° La couche d'enregistrement exposée est encrée avec une encre d'hydropotypie ;

26° On presse le matériel d'enregistrement exposé contre un matériel récepteur et on l'en sépare ensuite, de façon à transférer, sur le matériel récepteur, des parties correspondant aux parties non exposées ou moins exposées de la couche d'enregistrement ;

27° Au cours de l'étape de pression on mouille le matériel d'enregistrement et/ou le matériel récepteur au moyen d'un liquide facilitant le transfert de ces parties ;

28° Pendant ou immédiatement avant l'étape de transfert, on applique un chauffage modéré au matériel d'enregistrement et/ou au matériel récepteur.

III. Un matériel d'enregistrement comprenant une couche sensible à la chaleur contenant au moins une substance absorbant des radiations infrarouges et de lumière visible et transformant les radiations absorbées en chaleur, cette ou ces substances étant dans une relation de conduc-

tibilité thermique avec une matière liquide et/ou la matière solide étant plus hydrophobes que le liant dans lequel elles sont dispersées, la quantité et la compatibilité de cette matière liquide et/ou de cette matière solide vis-à-vis du liant étant choisies de telle sorte qu'après chauffage et refroidissement, cette couche transmette au moins 10 % en plus de lumière qu'avant le chauffage ; au moins une des substances absorbant les radiations infrarouges et de lumière visible étant dispersée dans ce liant ou incorporée à la matière liquide et/ou la matière solide.

IV. Matériel d'enregistrement suivant III, caractérisé par les particularités suivantes prises séparément ou en combinaison :

1° Les substances absorbant les radiations infrarouges et de lumière visible sont des particules de carbone ;

2° Les substances absorbant les radiations infrarouges et de lumière visible sont des particules de métaux lourds, de leurs sulfures ou de leurs oxydes ;

3° Les substances absorbant les radiations infrarouges et de lumière visible sont dispersées dans un liant perméable à l'eau d'une couche recouvrant la couche dans laquelle cette matière liquide et/ou cette matière solide ont été dispersées dans un liant.

Société dite :

GEVAERT-AGFA N.V.

Par procuration :

Charles BUCHET

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**